

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-251601

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 29/786

H 0 1 L 29/78

6 1 8 B

51/00

33/00

A

31/04

C 0 7 D 487/22

33/00

H 0 1 L 29/28

// C 0 7 D 487/22

31/04

D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-333152

(22) 出願日

平成10年(1998)11月24日

(31) 優先権主張番号

0 8 / 9 7 6 6 4 9

(32) 優先日

1997年11月24日

(33) 優先権主張国

米国 (U S)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ
レイテッドLucent Technologies
Inc.アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー
600-700

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

最終頁に続く

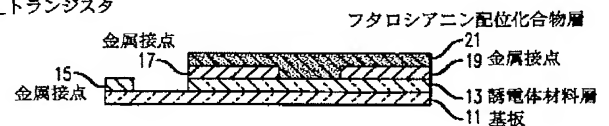
(54) 【発明の名称】 半導体デバイス

(57) 【要約】

【課題】 高い電界効果移動度を示す置換フタロシアニン配位化合物による半導体デバイスを実現する。

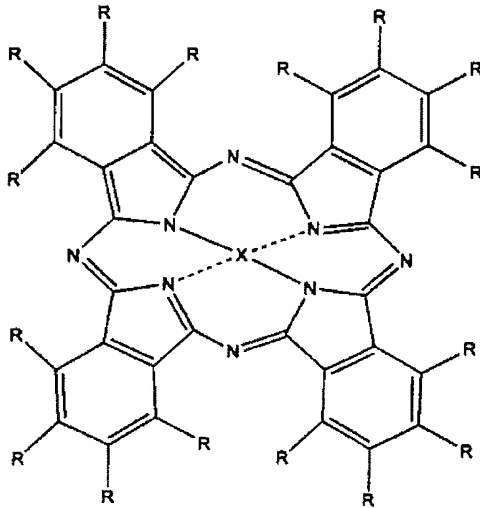
【解決手段】 半導体デバイス20は、活性層21が置換フタロシアニン配位化合物からなる有機半導体材料であるような半導体TFTデバイスである。その電界効果移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きく、伝導度は約 10^{-9} S/cm ～約 10^{-7} S/cm の範囲にある。配位化合物の少なくとも1つの6員環は、少なくとも1つの塩素またはフッ素置換基を有する。6員環はフッ素または塩素原子で完全に置換されると有効である。配位子は銅、亜鉛、または鉄である。一実施例では、デバイス20は、有機半導体の活性層21を有するMIS-FET型TFTである。製造プロセスでは、フタロシアニン配位化合物の層は、加熱された基板上に形成される。

20 トランジスタ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、
前記基板上に形成された置換フタロシアニン配位化合物層と、
前記置換フタロシアニン配位化合物層に電流を流すための接点とからなる半導体デバイスにおいて、
前記置換フタロシアニン配位化合物は次の構造を有し、
【化 4】



Xは銅、鉄、および亜鉛からなる群から選択され、Rは電子吸引基であり、少なくとも1つの6員環が少なくとも1つのR置換基を有することを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 2】 Rはフッ素および塩素からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体デバイス。

【請求項 3】 前記半導体デバイスは薄膜トランジスタであり、
前記置換フタロシアニン配位化合物は、20℃で、約 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きい電界効果移動度と、約 10^{-9} S/cm から約 10^{-7} S/cm までの範囲の伝導度を有し、
前記薄膜トランジスタのソースドレイン電流のオン/オフ比は少なくとも約 10^3 であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体デバイス。

【請求項 4】 前記置換フタロシアニン配位化合物層の厚さは約 30 nm ～ 約 100 nm であることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体デバイス。

【請求項 5】 前記置換フタロシアニン配位化合物層は秩序層であることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体デバイス。

【請求項 6】 前記薄膜トランジスタは n チャネル MIS-FET であることを特徴とする請求項 5 に記載の半導体デバイス。

【請求項 7】 前記 6 員環は前記電子吸引基で完全に置換されることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体デバ

イス。

【請求項 8】 発光ダイオードであることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体デバイス。

【請求項 9】 太陽電池であることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機材料の活性層を含む薄膜トランジスタ (TFT) と、そのようなトランジスタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機半導体材料は、現在、発光ダイオード、非線形光デバイス、および、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ (MIS-FET) のような TFT などのさまざまなデバイスにおける活性層としての使用が研究されている。有機半導体材料は、柔軟なプラスチック基板との両立性や、スピンコートによる形成の容易さのような加工上の利点を有するため、デバイス製造のプロセスでのその使用に関心が高い。しかし、このような材料が TFT デバイスにおいて有用であるためには、結果として得られるデバイスは、個々の応用に適した (ソース/ドレイン電流の) オン/オフ比を有していなければならない。100 程度の低いオン/オフ比を有するデバイスは、一部の応用には適しているが、一般に TFT デバイスは少なくとも約 10^3 のオン/オフ比を有していなければならない。オン/オフ比を支配する有機半導体材料の性質は、キャリア移動度および (電気) 伝導度である。有機半導体材料のキャリア移動度は、約 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるが、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より小さい。その結果、キャリア移動度、材料の伝導度、およびデバイスのオン/オフ比の間の関係に基づくと、有機半導体材料の必要な伝導度は、材料のキャリア移動度および所望のオン/オフ比によって規定される。

【0003】

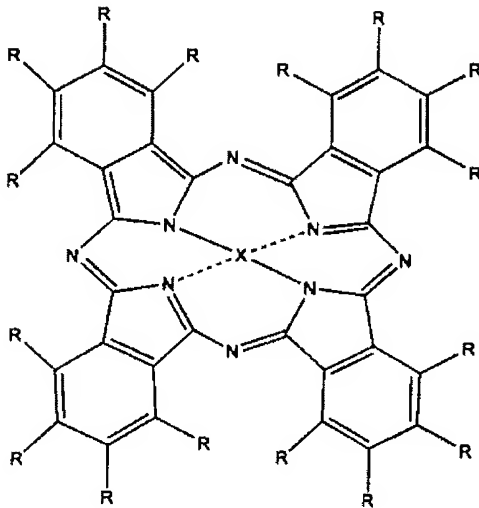
【発明が解決しようとする課題】あるクラスのドーパされたアモルファス有機半導体が、Brown, A. R. et al., "A universal relation between conductivity and field-effect mobility indoped amorphous organic semiconductors", Synthetic Materials, Vol. 68, pp. 65-70 (1994)、に記載されている。Brown, A. R. et al. は、このような材料の伝導度と電界効果移動度の間の線形関係、すなわち、伝導度は電界効果移動度とともに増大することを報告している。Brown, A. R. et al. は非常に高い移動度を有する材料を報告しているが、この高い移動度は、伝導度を犠牲にして達成されている。Brown, A. R. et al. は、高いオン/オフ比および高い移動度は、アモルファス有機半導体から形成されるデバイスでは期待されないと結論している。このような材料から満足なデバイスを形成する場合には、このような材料の移動度および伝導度は、少なくとも 10^5 のオン/オフ

比を有するデバイスを提供する範囲内になければならない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、置換された有機半導体材料による半導体デバイスに関する。このような有機半導体材料は、置換フタロシアニン（以下Pcと省略する。）と、銅、亜鉛、スズ、鉄または水素との配位化合物である。これらの配位化合物は、秩序のある膜を形成し、アモルファスのドーパされたフタロシアニンよりも低い伝導度で、高い電界効果移動度を示す。この配位化合物の少なくとも1つの6員環は、少なくとも1つの塩素またはフッ素置換基を有する。6員環はフッ素または塩素原子で完全に置換されると有効である。6員環が完全に置換された本発明の実施例は次の構造で示される。

【化1】



ここで、Xは銅、亜鉛、または鉄のような金属原子であり、Rは塩素またはフッ素のいずれかである。本発明はまた、有機薄膜材料で薄膜デバイスを製造するプロセスに関する。

【0005】本発明の一実施例は、活性層が有機半導体材料であるような半導体TFTデバイスである。その電界効果移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きく、伝導度は約 10^{-9} S/cm ～約 10^{-7} S/cm の範囲にある。本発明の一実施例では、デバイスは、有機半導体の活性層を有するMIS-FET型TFTである。このようなデバイスは一般に3個の離間した接点（例えば、金のような伝導性金属）を有し、そのうちの少なくとも2個は、半導体層と物理的に接触している。第3の接点は、第1と第2の接点の間の半導体層を流れる電流を制御することができる。

【0006】本発明のTFTデバイスは、ガラス、シリコンまたはプラスチックのような従来の基板材料上に形成される。誘電体材料の層が基板上に形成される。接点のうちの1つは基板に物理的に接続され、誘電体材料層

は他の2つの接点と基板の間に配置される。

【0007】本発明のもう1つの実施例では、デバイスは、電子輸送層が置換有機半導体材料であるような発光ダイオード(LED)である。本発明のもう1つの実施例では、デバイスは太陽電池である。この太陽電池は、2つの材料層からなるp-n接合を有する。n層は、電子を輸送する本発明の置換有機半導体材料である。

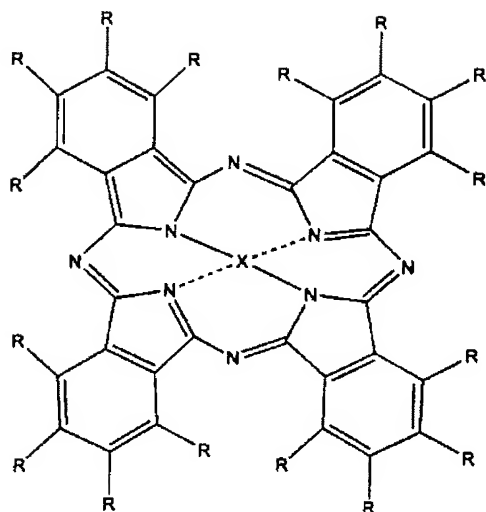
【0008】本発明のプロセスでは、フタロシアニン配位化合物の層が加熱された基板上に形成される。フタロシアニン配位化合物が加熱基板上に形成されると、デバイス性能は改善される。具体的には、基板の温度が約 30°C ～約 215°C の範囲にあり、フタロシアニンの層がその上に形成されると、その結果得られるデバイスの移動度は、フタロシアニンの層が非加熱の基板上に形成された場合の同様のデバイスより大きくなる。有効な移動度が観測される温度範囲は、フタロシアニン配位化合物の金属配位子に依存する。例えば、金属配位子が銅である場合、有効な移動度は、約 30°C ～約 215°C の範囲を通じて観測される。金属配位子が亜鉛である場合、有効な移動度は、基板温度が約 125°C ～約 215°C である場合に観測される。金属配位子が鉄である場合、有効な移動度は、基板の温度が約 100°C ～約 215°C である場合に観測される。

【0009】本発明の置換フタロシアニン配位化合物はnチャネル材料（すなわち、電子がこの材料を通じて輸送される）である。従って、このような材料は、nチャネル材料を要求するデバイスで使用される。このようなデバイスには、相補型MIS-FETやバイポーラデバイスがあり、これらはいずれも、同一基板上にnチャネルおよびpチャネルのデバイスを有する。別のデバイスの例にはnチャネルMIS-FETがある。本発明のnチャネル材料は、発光ダイオード(LED)および太陽電池にも有用である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、活性層が置換フタロシアニン配位化合物であるような半導体デバイスと、そのデバイスの製造プロセスに関する。本発明のデバイスは、活性層に電流を流すための接点を備える。置換フタロシアニン配位化合物は、4個の6員環を有し、それらのうちの少なくとも1つは、塩素またはフッ素のような強い電子吸引基で置換される。この配位化合物における4個の6員環がすべて電子吸引基で完全に置換されると有効である。すべての6員環が完全に置換される本発明の実施例は次の構造で示される。

【化2】



配位イオンを一般的に文字Xで示す。この配位イオンは銅、亜鉛、または鉄のいずれかであると有効である。

【0011】本発明の一実施例では、デバイスはnチャネルTFTデバイスである。本発明のデバイスのオン/オフ比は20℃で 10^3 より大きい。所望のオン/オフ比を有するデバイスを得るためには、フタロシアニンの電界効果移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きく、伝導度は約 10^{-9} S/cm ～約 10^{-7} S/cm の範囲にあると有効である。図1に、本発明によるMIS-FET型デバイスの一例を示す。トランジスタ20は、基板11を有する。基板11上に、誘電体材料層13および金属接点15が形成される。さらに2個の金属接点17および19が誘電体層13上に形成される。フタロシアニン配位化合物層21が、接点17と19の上および間に形成される。当業者には理解されるように、本発明のトランジスタは、さまざまな異なる構造で形成することができるが、それについてここでは詳細には説明しない。

【0012】上記のデバイスの基板は、シリコン、ガラス、またはプラスチックのような従来の材料からなる。接点は、金のような、その目的の従来の材料からなる。誘電体材料は、二酸化ケイ素、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、または酸化アルミニウム (Al_2O_3) のような従来の材料である。接点および誘電体層は、周知の従来技術を用いて基板上に形成され、これについてここでは詳細には説明しない。

【0013】例として、MIS-FET型TFTは、チャネル長 $12 \mu\text{m}$ 、ゲート長 $250 \mu\text{m}$ で、nドープシリコン基板上に形成される。厚さ 3000 \AA の二酸化ケイ素層が基板上に形成される。二酸化ケイ素層は、ゲート誘電体材料として作用し、約 10 nF/cm^2 のキャパシタンスを有する。2個の離間した金属接点がこのゲート誘電体層上に形成される。フタロシアニン配位化合物の膜が、ゲート誘電体層およびその上に形成された接点の上に形成される。このフタロシアニン膜は加熱基板上に形成される。基板の温度は約30℃～

約215℃の範囲にある。既に述べたように、結果として得られるデバイスの有効な移動度が観測されるような基板温度範囲は、フタロシアニン配位化合物内の金属配位子に依存する。例えば、金属配位子が銅である場合、約30℃～約215℃の全温度範囲を通じて、有効な移動度が観測される。しかし、金属配位子が鉄である場合、有効な移動度は、約100℃～約215℃の温度範囲で観測される。

【0014】フタロシアニン膜は、真空蒸着のような従来技術を用いて基板上に形成される。フタロシアニン膜の厚さは約30nm～約100nmであると有効である。このようにして形成されたTFTのオン/オフ比は20℃で 10^4 より大きい。

【0015】本発明のもう1つの実施例では、デバイスは、電子輸送層が置換有機半導体材料であるような発光ダイオード(LED)である。適当なLEDの一例は、ガラス基板または透明プラスチック基板を有し、その上に、ITO電極のような従来のアノードが形成される。このアノード上に、ホール輸送層が形成される。ホール輸送層に適した材料の例には、銅フタロシアニン、芳香族ジアミン、ポリビニルカルバゾール、およびポリフェニレンビニレンがある。これらの層の適当な厚さは、約30nm～約100nmの範囲である。エミッタ層がホール輸送層上に形成される。従来のエミッタ材料が適当であり、所望のLEDの色に基づいて選択される。エミッタ層の厚さは約10nm以下のオーダーである。電子輸送層がエミッタ層上に形成される。電子輸送層の厚さは、約5nm～約20nmの範囲である。カソードが電子輸送層上に形成される。カソードの厚さは少なくとも約40nmである。カソードに適した材料には、例えば、アルミニウムおよびカルシウムがある。

【0016】代替実施例では、別個のエミッタ層は存在しない。このような実施例では、ホール輸送層または電子輸送層のいずれかがエミッタ材料でドーパされ、あるいは、ホール輸送材料もまた発光材料である。

【0017】本発明のもう1つの実施例では、デバイスは太陽電池である。太陽電池は、2つの材料層からなるp-n接合を有する。n層は、電子を輸送する本発明の置換有機半導体材料である。適当な太陽電池の一例は、ガラス基板または透明プラスチック基板を有し、その上に、ITO電極のような従来の電極が形成される。この電極上に、置換フタロシアニンnチャネル半導体材料が形成される。pチャネル半導体材料の層が、nチャネル半導体層上に形成される。適当なpチャネル材料の例には、メタロポルフィリン、キナクリドン顔料、ポリアセチレン、およびポリピロールがある。nチャネル層およびpチャネル層の厚さはいずれも、約10nm～約 $1 \mu\text{m}$ である。従来の金属(例えば、金、銀、アルミニウム、およびインジウム)電極が、pチャネル層上に形成される。

【0018】

【実施例】〔例1〕白金（Pt）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、スズ（Sn）、および水素（H₂）を有するフタロシアニン配位化合物を市販品から入手した。便宜上、フタロシアニン配位化合物を一般にX-Pcで表す。ここでXは配位イオン（例えば、Pt、Fe、H₂など）を一般的に示す。次に、この材料を、圧力約 8×10^{-4} Torr以下および温度約38℃で昇華により精製した。この昇華手順を全部で3回実行した。

【0019】上記のフタロシアニン配位化合物を活性層として用いてデバイスを形成した。フタロシアニン配位化合物層21を基板上に形成し、図1および上記で一般的に説明したデバイス20を形成した。この例においては、基板という用語は、シリコン基板11と、その上に形成されたゲート誘電体層13と、さらにその上に形成された2つの接点17および19からなる構造を指すために用いる。

【0020】基板上的各膜の堆積中に基板の温度を制御*

*して、フタロシアニン層の移動度および伝導度に対する基板温度の効果を測定した。上記の各フタロシアニン配位化合物のそれぞれの膜を、温度30℃、125℃、および200℃に加熱した基板上に形成した。各膜は、圧力 2×10^{-6} Torrで蒸着容器内で真空蒸着を用いて形成した。約50mgのフタロシアニンをタングステンボートに入れた。このボートを従来の蒸発装置に入れた。基板もこの蒸発装置に入れ、銅ブロック上に置いた。温度コントローラを用いて銅ブロックの温度を制御し、これを用いて基板の温度を制御した。ボートを温度約380℃に加熱し、フタロシアニン膜を毎秒約4オングストローム～5オングストロームの速度で形成した。

【0021】上記のように調製したさまざまな膜の電界効果移動度および伝導度を次の表1にまとめる。膜の電界効果移動度および伝導度に対する膜形成中の基板温度の効果も表1に示す。

【0022】

【表1】

材料	性質	基板温度		
		30℃	125℃	200℃
Cu-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	6.0×10^{-4}	2×10^{-2}	6.7×10^{-3}
	伝導度 (S/cm)	1.8×10^{-9}	4×10^{-9}	3.1×10^{-9}
	オン/オフ比	3.7×10^4	4×10^5	1.7×10^5
Zn-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	2.3×10^{-4}	2.4×10^{-3}	2.8×10^{-3}
	伝導度 (S/cm)	1.4×10^{-6}	1.1×10^{-8}	1×10^{-7}
	オン/オフ比	12	2.2×10^4	2×10^3
H ₂ -Pc	移動度 (cm ² /Vs)	1.3×10^{-3}	2.6×10^{-3}	5.6×10^{-7}
	伝導度 (S/cm)	6.4×10^{-7}	2.2×10^{-9}	2.1×10^{-9}
	オン/オフ比	160	8.1×10^4	26
Sn-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	7.3×10^{-5}	3.4×10^{-3}	測定不能
	伝導度 (S/cm)	1.9×10^{-7}	2.4×10^{-8}	4.8×10^{-8}
	オン/オフ比	36	1.6×10^4	測定不能
Fe-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	3.6×10^{-5}	6.9×10^{-4}	1.1×10^{-5}
	伝導度 (S/cm)	5.1×10^{-9}	6.8×10^{-7}	1×10^{-7}
	オン/オフ比	570	110	100
Pt-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	9×10^{-5}
	伝導度 (S/cm)	2.2×10^{-7}	2.7×10^{-7}	4.7×10^{-9}
	オン/オフ比	120	80	2.6×10^3
Fe-Pc	移動度 (cm ² /Vs)	7×10^{-6}	3×10^{-5}	5.4×10^{-5}
	伝導度 (S/cm)	3.9×10^{-9}	6.2×10^{-8}	6.4×10^{-9}
	オン/オフ比	120	110	110

【0023】表1に示した電界効果移動度は次式を用いて計算した。

$$I_{DS} = (WC_i / 2L) \mu (V_G - V_0)^2$$

ただし、Wはチャネル幅（250 μm）、Lはチャネル長（12 μm）、および、C_iはゲート誘電体の単位面積あたりのキャパシタンス（10 nF/cm²）である。上記の式を用いて電界効果移動度μを計算するため、飽和領域におけるドレインソース電流（I_{DS}）の

平方根とデバイスのゲート電圧（V_G）の間の関係から、測定値からI_{DS}=0へ外挿することによって、デバイスのしきい値電圧V₀が求められる。飽和領域におけるI_{DS}は、与えられたV_Gにおけるドレインソース電圧（V_{DS}）とドレインソース電流の間の関係を観測することによって求められる。飽和領域におけるI_{DS}とは、ドレインソース電圧を大きくしてもI_{DS}がもはや増大しない点である。飽和領域におけるI_{DS}はV_Gと

もに変化する。この V_0 決定法は通常のものであり、当業者に周知である。

【0024】表1に示した電界効果移動度は平均値である。表1に示したあらゆる材料およびあらゆる温度ごとに2個の基板を用いてデバイスを形成した。例えば、Cu-Pc膜を有するデバイスは、表に示した各温度において2個ずつ、合計6個の基板上に形成した。各基板上に、少なくとも20個のデバイスを形成した。

【0025】オン/オフ比は、 V_0 がドレイン電圧(V_D)以上である飽和時に流れるドレイン電流(I_{D1})の、 V_0 が0であるときに流れるドレイン電流(I_{D2})に対する比である。例えば、 V_0 および V_0 がいずれも $-100V$ であるときに I_{D1} が $8 \times 10^{-5}A$ であり、 $V_0 = 0V$ で $V_D = -100V$ であるときに I_{D2} が $1 \times 10^{-11}A$ である場合、デバイスのオン/オフ比は 8×10^6 である。

【0026】本発明の発明者は特定の理論に固執するつもりはないが、デバイスの性能は、フタロシアニン膜の形態(モルフォロジー)に関係していると考えられる。表1に列挙した膜のX線回折分析によれば、ほとんどの膜において、膜を形成した基板の温度の上昇とともに秩序が増大している(すなわち、膜のアモルファス性は低くなる)。膜の秩序を、(200)格子面から得られるX線回折トレースから判定した。単一のピークを有するトレースは、高い秩序の膜を示していた。このピークの強度を観測すると、膜を形成した基板の温度の上昇とともに強度は増大していた。

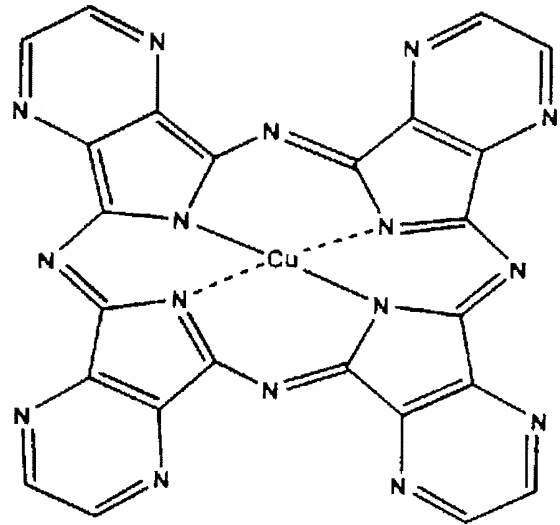
【0027】従って、膜の秩序は、材料の電界効果移動度に関係すると考えられる。表1のデータから観察されるように、ほとんどの膜の電界効果移動度は、基板の温度が $30^\circ C$ から $125^\circ C$ まで上昇するのとともに増大している。また、上記のように、膜の秩序は、膜形成中の基板温度の上昇とともに増大する。しかし、表1によれば、堆積中の基板温度が $125^\circ C$ から $200^\circ C$ に上昇すると電界効果移動度は減少した。この効果は、高温では膜の不連続性が増大し、このような不連続性は電界効果移動度に対する負の効果を有するということによって説明される。

【0028】膜形成中の基板の温度と、Cu-Pc膜の電界効果移動度の間の関係を図2に示す。図2によれば、Cu-Pc膜の電界効果移動度は、基板の温度が約 $30^\circ C$ から約 $140^\circ C$ に上昇するにつれて急激に増大している。基板温度約 $140^\circ C$ で、この傾向は逆転し、電界効果移動度は温度上昇とともに減少する。

【0029】本発明の置換フタロシアニンはn型半導体(すなわち、電子を輸送する材料)である。この材料は空気中でも安定である。本発明において、空気中で安定とは、半導体材料の電子輸送特性が、空気を含む雰囲気中で長時間にわたりほとんど劣化しないことを意味する。

【0030】[例2] 化合物 $F_{16}CuPc$ 、 $F_{16}ZnPc$ 、 $F_{16}CoPc$ 、および $Cl_{16}FePc$ を、Aldrich Chemical社から購入した。Whorle, D. et al., Makromol. Chem., Vol. 181, p. 2127 (1980)、に記載された手順に従って、シアン置換銅フタロシアニン($(CN)_8CuPc$)を合成した。Schlettwein, D. et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 136, p. 2882 (1989)、に記載された手順に従って、銅テトラ-2, 3-ピラジノポルフィラジン($PyCuPc$) (銅フタロシアニンのピラジン誘導体)を調製した。次に、これらの材料を、圧力約 $8 \times 10^{-4} Torr$ 以下および温度約 $380^\circ C$ で2回の昇華により精製した。銅テトラ-2, 3-ピラジノポルフィラジンの構造は次の通りである。

【化3】



【0031】上記のフタロシアニン配位化合物を活性層として用いてデバイスを形成した。上記の各フタロシアニン配位化合物21の層を別個のnドープシリコン基板上に塗布し、図1および上記で一般的に説明したデバイス20を形成した。この例においては、基板という用語は、シリコン基板11と、その上に形成されたゲート誘電体層13と、さらにその上に形成された2つの接点17および19からなる構造を指すために用いる。第3の接点15を、直接シリコン基板上に形成した。誘電体層の厚さは $300nm$ であり、単位面積あたりのキャパシタンス(C_i)は $10nF/cm^2$ であった。接点は金接点である。チャネル長が $25\mu m$ 、 $12\mu m$ 、 $4\mu m$ 、および $1.5\mu m$ のデバイスを形成した。

【0032】各膜の堆積中、基板の温度を制御して、フタロシアニン層の移動度および伝導度に対する基板温度の効果を測定した。上記の各置換フタロシアニン配位化合物のそれぞれの膜を、温度 $30^\circ C$ 、 $125^\circ C$ 、および $215^\circ C$ に加熱した基板上に形成した。各膜は、圧力 $2 \times 10^{-6} Torr$ で蒸着容器内で真空蒸着を用いて形成した。約 $50mg$ のフタロシアニンをタングステンボー

トに入れた。このボートを従来の蒸発装置に入れた。基板もこの蒸発装置に入れ、銅ブロック上に置いた。温度コントローラを用いて銅ブロックの温度を制御し、これを用いて基板の温度を制御した。ボートを温度約 380℃に加熱し、フタロシアニン膜を毎秒約 0.4 nm～0.5 nm の速度で形成した。

【0033】これらのデバイスの電気的特性を、特に断わらない限り真空中で測定した。Hewlett-Packard (H *

* P) 4145B アナライザを用いて電流-電圧特性を得た。上記の例 1 で説明した方法を用いて、置換フタロシアニン配位化合物の電界効果移動度を計算した。これらのデバイスに対して計算した電界効果移動度を以下の表 2 にまとめる。

【0034】

【表 2】

材料	次の基板温度における移動度 (cm^2/Vs)		
	30°C	125°C	215°C
F_{16}CuPc	5×10^{-3}	3×10^{-2}	2×10^{-2}
F_{16}ZnPc	1.7×10^{-5}	4.6×10^{-4}	1.2×10^{-3}
F_{16}CoPc	1.8×10^{-6}	4.5×10^{-5}	4.3×10^{-5}
F_{16}FePc	5.5×10^{-4}	5.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}
$\text{Cl}_{16}\text{FePc}$	電界効果移動度は観測されず*	2.7×10^{-5}	この温度で化合物は脱着
$(\text{CN})_8\text{CuPc}$	化合物は昇華せず*	化合物は昇華せず*	化合物は昇華せず*
PyCuPc	化合物は昇華せず*	化合物は昇華せず*	化合物は昇華せず*

【0035】堆積温度が 30℃から 125℃に上昇するとき、デバイスの移動度は明らかに増大した。しかし、堆積温度が約 150℃以上に上昇すると、一部のデバイスの移動度が減少するのが観測された。本発明の発明者は特定の理論に固執するつもりはないが、高温で形成された置換フタロシアニン膜は電子輸送に有利な形態を有すると考えられる。しかし、基板温度と、得られたデバイスの移動度との間の関係は、置換フタロシアニン配位化合物内の金属配位子にいくぶん依存する。例えば、金属配位子が銅である場合、約 30℃～約 215℃の全温度範囲を通じて、有効な移動度が観測された。しかし、金属配位子が鉄である場合、有効な移動度は、約 100℃～約 215℃の温度範囲で観測された。金属配位子が亜鉛である場合、有効な移動度は、約 125℃～約 215℃の温度範囲で観測された。

【0036】表 2 に示した測定した電界効果移動度のうち、フッ素化フタロシアニンの測定した移動度が最高であった。シアン基置換フタロシアニンおよびピラジン誘導体銅材料は、基板上で昇華する前に分解してしまった。

【0037】ハロゲン置換フタロシアニンは空气中で安定であることが観測された。ハロゲン置換フタロシアニン半導体の電子移動度およびオン/オフ比は、デバイスを空气中で 6 か月以上保存した後でもほとんど変化しなかった。しかし、塩素置換フタロシアニン材料により 30℃で形成したデバイスは、測定可能な電界効果移動度を示さず、塩素置換材料は 215℃で脱着してしまった(すなわち、膜は形成されなかった)。従って、フッ素置換フタロシアニン材料のほうが、塩素置換フタロシアニン材料よりも広範囲の条件下で堆積可能であると考えられる。

※【0038】図 3 は、温度 125℃で基板上に堆積した F_{16}CuPc 半導体を有するデバイスに対して得られた電流-電圧曲線である。ドレイン-ソース電流 (μA) は、さまざまなゲート電圧におけるドレイン-ソース電圧 (V) の関数として示されている。測定されたデバイスのチャネル長は 12 μm であった。堆積された膜は n チャネルトランジスタとして動作した。デバイスに加えたゲート電圧を増大させると、半導体膜への電子の注入の増大(ドレイン-ソース電圧の増大とともに増大するドレイン-ソース電流によって示される)が観測された。図 3 に示されるデータから、上記の例 1 で説明した方法を用いると、このデバイスの電界効果移動度は 0.03 cm^2/Vs と計算された。

【0039】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、アモルファスのドーパされたフタロシアニンよりも低い伝導度で高い電界効果移動度を示す、置換フタロシアニン配位化合物による半導体デバイスが実現される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の TFT デバイスの側面断面図である。

【図 2】 Cu-Pc 膜の電界効果移動度と、この膜が形成される基板の温度の間の関係を示す図である。

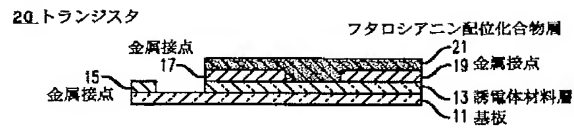
【図 3】さまざまなゲート電圧において、フッ素置換フタロシアニン半導体膜を有する薄膜デバイスのドレイン-ソース電流とドレイン-ソース電圧の間の関係を示す図である。

【符号の説明】

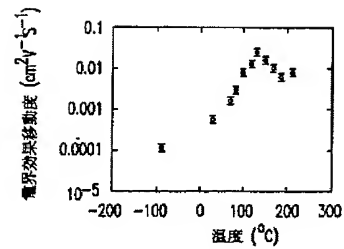
- 11 基板
- 13 誘電体材料層
- 15 金属接点
- 17 金属接点

19 金属接点
20 トランジスタ

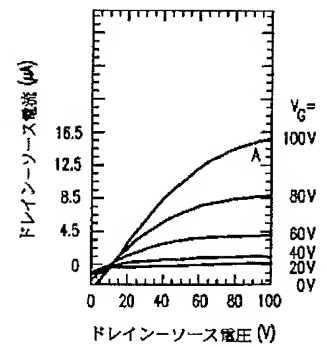
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(71) 出願人 596077259
600 Mountain Avenue,
Murray Hill, New Jersey 07974-0636 U. S. A. ※

※ (72) 発明者 ゼナン バオ
アメリカ合衆国, 07060 ニュージャージー,
ノース プレインフィールド, ロック
アヴェニュー 1275, アパートメントジ
エイジェイ 8